

Kritische Daten und chemische Zusammensetzung.

Von W. HERZ.

Wenn man in homologen Reihen organischer Verbindungen die kritischen Daten zusammenstellt, so findet man einen regelmäßigen Gang. Abgesehen von ganz vereinzeltten Ausnahmen steigen die kritischen Temperaturen mit wachsendem Kohlenstoffgehalt, während die kritischen Drucke in der gleichen Folge abnehmen. Dieses Ergebnis ist ziemlich selbstverständlich, denn die meisten physikalischen Eigenschaften ergeben in homologen Reihen derartige Regelmäßigkeiten. Bei den beiden kritischen Daten zeigt sich aber weiter noch eine nahe Beziehung zur chemischen Zusammensetzung bei solchen Verbindungen, die aus den vier typischen organischen Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff aufgebaut sind. Wird der Quotient aus kritischer Temperatur (T_k in absoluter Zählung) und kritischem Druck p_k durch die Zahl der in der Verbindung enthaltenen Kohlenstoffatome dividiert, so ergibt sich nahezu eine Konstante; eine noch besser stimmende Konstanz erhalten wir, wenn wir $T_k : p_k$ durch die Gesamtzahl der Atome in der Verbindung, und schließlich wieder eine Konstante, wenn wir durch die Anzahl der Wertigkeiten dividieren (wobei C stets vierwertig, N stets dreiwertig, O stets zweiwertig und H einwertig gerechnet sind).

		T_k	p_k	$T_k : p_k$	$T_k : p_k$ durch Zahl der C	$T_k : p_k$ durch Gesamt- zahl der Atome	$T_k : p_k$ durch Zahl der Wertig- keiten
Methan	CH_4	191.2	54.9	3.48	3.48	0.69	0.43
Äthan	C_2H_6	307	50.2	6.11	3.05	0.76	0.44
Propan	C_3H_8	370	44	8.41	2.80	0.76	0.42
Pentan	C_5H_{12}	470.2	33.04	14.23	2.85	0.84	0.44
Hexan	C_6H_{14}	507.8	29.62	17.14	2.85	0.86	0.45
Heptan	C_7H_{16}	539.85	26.88	20.08	2.87	0.87	0.46
Oktan	C_8H_{18}	569.2	24.65	23.09	2.88	0.89	0.46
Dekan	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	603.4	21.3	28.30	2.83	0.88	0.46
<i>i</i> -Pentan	C_5H_{12}	460.8	32.92	14.00	2.80	0.82	0.44
Äthylen	C_2H_4	283	51.7	5.47	2.73	0.91	0.45
Amylen ¹⁾	C_5H_{10}	475.6	40.4	11.77	2.35	0.78	0.39
<i>i</i> -Amylen	C_5H_{10}	464.6	38.9	13.61	2.71	0.91	0.45

¹⁾ Beim Amylen ist wahrscheinlich der kritische Druck zu hoch.

		T_k	p_k	$T_k : p_k$	$T_k : p_k$ durch Zahl der C	$T_k : p_k$ durch Gesamt- Zahl der Atome	$T_k : p_k$ durch Zahl der Wertig- keiten
Methylformiat	$C_2H_4O_2$	485	61.65	7.86	3.93	0.98	0.49
Methylacetat	$C_3H_6O_2$	506.7	46.33	10.94	3.65	0.99	0.49
Methylpropionat	$C_4H_8O_2$	530.4	39.52	13.42	3.37	0.96	0.48
Methylbutyrat	$C_5H_{10}O_2$	554.3	34.28	16.17	3.23	0.95	0.48
Methylvalerat	$C_6H_{12}O_2$	566.7	31.5	17.99	3.0	0.90	0.45
Methylisobutytrat	$C_5H_{10}O_2$	540.55	33.87	15.95	3.19	0.94	0.47
Äthylformiat	$C_3H_6O_2$	508.3	46.76	10.87	3.62	0.99	0.49
Äthylacetat	$C_4H_8O_2$	523.1	38.00	13.63	3.41	0.97	0.49
Äthylpropionat	$C_5H_{10}O_2$	545.9	33.18	16.45	3.29	0.97	0.49
Äthylbutyrat	$C_6H_{12}O_2$	565.8	30.24	18.71	3.12	0.94	0.47
Propylformiat	$C_4H_8O_2$	537.85	40.08	13.42	3.36	0.96	0.48
Propylacetat	$C_5H_{10}O_2$	549.2	33.19	16.55	3.31	0.97	0.49
<i>i</i> -Butylformiat	$C_5H_{10}O_2$	551.2	38.29	14.40	2.88	0.85	0.43
<i>i</i> -Butylacetat	$C_6H_{12}O_2$	561.3	31.4	17.87	2.98	0.89	0.45
Methyläther	C_2H_6O	400.1	53	7.55	3.77	0.84	0.47
Methyläthyläther	C_3H_8O	441.4	46.27	9.54	3.18	0.80	0.43
Äthyläther	$C_4H_{10}O$	470	35.77	13.14	3.28	0.87	0.47
Dimethylamin	C_2H_7N	436	66.0	7.78	3.89	0.78	0.43
Trimethylamin	C_3H_9N	435.5 ¹⁾	41	10.57	3.52	0.81	0.44
Diäthylamin	$C_4H_{11}N$	493.0	38.7	12.74	3.18	0.80	0.42
Triäthylamin	$C_6H_{15}N$	532	30.0	17.73	2.95	0.80	0.42
Propylamin	C_3H_9N	491.0	50.0	9.82	3.27	0.75	0.41
Dipropylamin	$C_6H_{15}N$	550.0	31.0	17.74	2.96	0.80	0.42
Diisopropyl	C_6H_{14}	500.35	30.74	16.24	2.71	0.81	0.43
Diisobutyl	C_6H_{18}	549.8	24.55	22.39	2.79	0.86	0.45
Acetylen	C_2H_2	310.05	68.0	4.56	2.28	1.14 ²⁾	0.46
Cyan	C_2N_2	401	59.6	6.73	3.36	1.68 ²⁾	0.48
Hexamethylen	C_6H_{12}	553	39.82	13.88	2.31	0.77	0.39
Aceton	C_3H_6O	510.5	60.0	8.51	2.84	0.85	0.43
Acetanhydrid	$C_4H_6O_3$	569	46.2	12.32	3.08	0.95	0.44
Propylalkohol	C_3H_8O	536.7	50.16	10.8	3.56	0.89	0.48
<i>i</i> -Propylalkohol	C_3H_8O	507.6	53.1	9.56	3.18	0.79	0.43
<i>i</i> -Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	538.0	48.27	11.15	2.79	0.74	0.40

Auch bei den Verbindungen der aromatischen Reihe finden sich die gleichen Verhältnisse; nur neigt hier der Quotient $T_k : p_k$ dividiert durch die Kohlenstoffanzahl meist zu etwas kleineren Werten.

Benzol	C_6H_6	561.5	49.89	11.71	1.95	0.98	0.39
Toluol	C_7H_8	593.6	41.6	14.26	2.04	0.93	0.40
<i>o</i> -Xylol	C_8H_{10}	631.3	36.9	17.11	2.14	0.95	0.41
<i>m</i> -Xylol	C_8H_{10}	618.6	35.8	17.28	2.16	0.96	0.41
<i>p</i> -Xylol	C_8H_{10}	617.4	35.0	17.63	2.20	0.98	0.42
Mesitylen	C_9H_{12}	640.7	33.2	19.30	2.14	0.92	0.40
Durol	$C_{10}H_{14}$	675.5	28.6	23.62	2.36	0.98	0.44

¹⁾ Abnorme Lage der kritischen Temperatur.

²⁾ Zu hoch; Grund unbekannt.

		T_k	p_k	$T_k : p_k$	$T_k : p_k$ durch Zahl der C	$T_k : p_k$ durch Gesamt- zahl der Atome	$T_k : p_k$ durch Zahl der Wertig- keiten
Äthylbenzol	C_8H_{10}	619.4	38.1	16.26	2.03	0.90	0.40
Propylbenzol	C_9H_{12}	638.6	32.3	19.77	2.20	0.94	0.41
<i>i</i> -Propylbenzol	C_9H_{12}	635.7	32.2	19.74	2.19	0.94	0.41
<i>i</i> -Butylbenzol	$C_{10}H_{14}$	650.1	31.1	20.90	2.09	0.87	0.37
Anilin	C_6H_7N	698.65	52.35	13.34	2.22	0.95	0.39
Dimethylanilin	$C_8H_{11}N$	687.45	35.8	19.20	2.40	0.96	0.42
Dimethyl- <i>o</i> -toluidin	$C_8H_{13}N$	667.8	30.8	21.68	2.41	0.94	0.41
Diphenyl	$C_{12}H_{10}$	768.6	31.8	24.17	2.01	1.10 ¹⁾	0.42
Diphenylmethan	$C_{18}H_{12}$	777.0	28.2	27.55	2.12	1.12 ¹⁾	0.43
Pseudokumol	C_9H_{12}	654.2	33.2	19.70	2.19	0.94	0.41
Naphthalin	$C_{10}H_8$	741.2	39.2	18.91	1.89	1.05 ¹⁾	0.40
Anisol	C_7H_8O	641.5	41.25	15.55	2.22	0.97	0.41
Phenetol	$C_8H_{10}O$	647.0	33.8	19.14	2.39	1.04 ¹⁾	0.43
<i>m</i> -Kresol	C_7H_8O	705	45.0	15.66	2.24	0.98	0.41

Es ist klar, daß diese konstanten Verhältnisse nicht mehr auftreten können, wenn es sich um stark assoziierte Verbindungen handelt, da bei ihnen die Zahl der Atome und Wertigkeiten natürlich größer ist, als es die der chemischen Zusammensetzung entsprechende einfache Formel angibt. Dieser Tatsache trägt die nachfolgende Tabelle Rechnung, welche einige Fettsäuren, Amine, Alkohole und Nitrile enthält. Gemäß der allgemeinen Regel, daß die Assoziation in homologen Reihen mit steigendem Molekelgewicht abnimmt,²⁾ sind es meist nur die Anfangsglieder homologer Reihen, welche hier Platz gefunden haben, während die höheren Glieder sich normal verhalten. So liefern z. B. Propyl- und Butylalkohol sowie Propylamin bereits die konstanten Quotienten; dagegen gehören Methyl- und Äthylalkohol oder Methyl- und Äthylamin zu den abweichenden Verbindungen.

		T_k	p_k	$T_k : p_k$	$T_k : p_k$ durch Zahl der C	$T_k : p_k$ durch Gesamt- zahl der Atome	$T_k : p_k$ durch Zahl der Wertig- keiten
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	612	52.9	11.57	3.86	1.05 ³⁾	0.52 ³⁾
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	594.6	57.11	10.41	5.20 ³⁾	1.30 ³⁾	0.85 ³⁾
Methylamin	CH_5N	428.0	72.0	5.94	5.94 ³⁾	0.85	0.49
Äthylamin	C_2H_7N	450.0	66.0	6.82	3.41	0.68 ³⁾	0.38 ³⁾
Acetonitril	C_2H_3N	543.2	47.7	11.38	5.69 ³⁾	1.89 ³⁾	0.81 ³⁾
Propionitril	C_3H_5N	558.7	41.3	13.52	4.51 ³⁾	1.50 ³⁾	0.67 ³⁾
Butyronitril	C_4H_7N	582.1	37.4	15.56	3.89	1.28 ³⁾	0.59 ³⁾

¹⁾ Zu hoch; Grund unbekannt.

²⁾ Vgl. HERZ, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 93 (1919), 607.

³⁾ Herausfallende Werte.

		T_k	p_k	$T_k : p_k$	$T_k : p_k$ durch Zahl der C	$T_k : p_k$ durch Gesamt- zahl der Atome	$T_k : p_k$ durch Zahl der Wertig- keiten
Capronitril	$C_8H_{11}N$	621.8	32.15	19.34	3.22	1.07 ¹⁾	0.51 ¹⁾
Benzonitril	C_7H_5N	699.2	41.6	16.81	2.40	1.30 ¹⁾	0.46
Methylalkohol	CH_4O	513.0	78.50	6.53	6.53 ¹⁾	1.09 ¹⁾	0.65 ¹⁾
Äthylalkohol	C_2H_6O	516.1	62.96	8.19	4.09 ¹⁾	0.91	0.51 ¹⁾

Die konstanten Verhältnisse, auf die hier aufmerksam gemacht worden ist, erscheinen als eine Besonderheit der normalen Verbindungen, welche sich nur aus C, H, N und O zusammensetzen. Enthalten die Stoffe noch andere Elemente, wie Schwefel oder Halogene, so ergeben die Quotienten der kritischen Daten zu den Atomzahlen und Wertigkeiten im allgemeinen abweichende Zahlen.

¹⁾ Herausfallende Werte.

Breslau, *Physikalisch-chemische Abteilung der Universität,*
den 9. Oktober 1919.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Oktober 1919.